

PAT-NO: JP360093983A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60093983 A

TITLE: DETECTING BODY OF ELAPSED TIME AND DETECTING METHOD OF
ELAPSED TIME

PUBN-DATE: May 25, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

USHIAMA, SUSUMU

MIURA, TOSHINARI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

DAINIPPON PRINTING CO LTD

N/A

APPL-NO: JP58202117

APPL-DATE: October 28, 1983

INT-CL (IPC): G04F001/00, C09K003/00, G04F013/00, G01N031/22

US-CL-CURRENT: 116/206

ABSTRACT:

PURPOSE: To make it possible to know a time elapsed easily from the reaction of an oxygen detecting body, by covering the oxygen detecting body with a transparent oxygen-permeable covering material to form a main detecting body, and by covering this main body with an oxygen-barrier covering material in the state of non-oxygen.

CONSTITUTION: A detecting body 1 is constructed by a main detecting body 5 formed by covering an oxygen detecting body 3 provided on the surface of a base material 2 with a transparent oxygen-permeating covering material 4, and by an oxygen-barrier covering material 6 covering said main body 5 in the state of non-oxygen. When the oxygen-barrier covering material 6 is removed and the main detecting body 5 is put on a commodity, the oxygen detecting body 3 discolours with time.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-93983

⑤Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬公開 昭和60年(1985)5月25日
G 04 F 1/00		7809-2F	
C 09 K 3/00		7419-4H	
G 04 F 13/00		7809-2F	
// G 01 N 31/22	1 2 2	7621-2G	審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑭発明の名称 経過時間検知体および経過時間検知方法

⑮特 願 昭58-202117

⑯出 願 昭58(1983)10月28日

⑰発明者 牛 尼 進 横浜市北区菊名5丁目13番15号
 ⑰発明者 三 浦 俊 成 国分寺市光町2丁目16番11号
 ⑱出願人 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町1丁目12番地
 ⑲代理人 弁理士 細 井 勇

明 細 書

1. 発明の名称

経過時間検知体および経過時間検知方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 酸素検知体を透明な酸素透過性包材により被覆して検知体本体を形成し、該本体を無酸素状態で酸素バリアー性包材により被覆して成ることを特徴とする経過時間検知体。
- (2) 酸素検知体を酸素透過性包材により被覆し、該包材の酸素透過率にしたがつて包材を透過する酸素と酸素検知体の反応における、酸素量と経過時間の関係から経過時間を検知する経過時間検知方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は経過時間検知体および経過時間検知方法に関する。

従来、商品が製造されてからどの位の時間が経過したかについては、商品に記載された製造年月日より計算しているがいちいち計算をしなければならずはなはだ面倒であり、又使用開始からの時

間については電気的、機械的タイマーを使用する以外には時間の経過を知ることが出来なかつた。

脱臭剤や防虫剤等の気散性の商品はこれがためしばしば有効期間を過ぎたのにもかかわらず気付かずに使用する危険性が有つた。

本発明者は上述した従来の欠点に鑑み、酸素検知体を酸素透過性包材により被覆して成る検知体本体を無酸素状態で酸素バリアー性包材により被覆して成る経過時間検知体を使用時に酸素バリアー性包材を取り除いて使用することにより、酸素検知体と、酸素透過性包材の酸素透過率にしたがつて包材を透過する酸素との反応における、酸素量と経過時間の関係から経過時間を検知することが出来ることを見出し本発明に至つた。

すなわち本発明の1つは、酸素検知体を透明な酸素透過性包材により被覆して検知体本体を形成し、該本体を無酸素状態で酸素バリアー性包材により被覆して成ることを特徴とする経過時間検知体を要旨とし、本発明のいま1つは、酸素検知体を酸素透過性包材により被覆し、該包材の酸素透

過率にしたがつて包材を透過する酸素と酸素検知体の反応における酸素量と経過時間の関係から経過時間を検知する経過時間検知方法を要旨とする。

以下、本発明を詳細に説明する。

第1図は本発明経過時間検知体の一実施例を示すもので、図中1は経過時間検知体である。

該検知体1は、ベース材2の表面に設けられた酸素検知体3を透明な酸素透過性包材4により被覆して成る検知体本体5と該本体5を無酸素状態で被覆する酸素バリアー性包材6とから構成されている。又、酸素検知体3は基材7と該基材7表面に設けられた酸素検知物より成る印刷層8より構成されている。尚、図中9はヒートシール層である。

経過時間検知体1の形成方法としては、まず、基材7表面に酸素検知物より成る印刷層8を印刷し酸素検知体3を形成する。印刷方法としては、例えばグラビア印刷、オフセット印刷、凸版印刷、スクリーン印刷等の一般的な印刷方法が挙げられる。

(3)

面の印刷層8としては、酸化還元色素の酸化型と還元型との色の差を利用する公知の酸素インジケータを使用する。例えば、チアジン系染料、インジゴイド染料、テオインジゴイド染料、硫黄染料が還元性種類及びアルカリ性物質の共存下で、酸素存在下と脱酸素状態（酸素濃度が0.1%以下）では著しく呈色を異にすることを利用したもので、この共存系を樹脂溶液中に溶解もしくは分散してインキ化したものを用いる。

又、酸素の吸脱着物質でしかも色素でもある物質の酸素吸着状態の色と酸素脱着状態の色の差を利用する公知の酸素インジケータを使用することも出来る。例えば、ビスサリチルアルデヒドエチレンジイミンコバルト錯体やビロゲン等をバインダー及び助剤と共にインキ化したものを用いることも出来る。

酸素透過性包材4としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、塩化ビニル等の透明で酸素透過性の有るプラスチックフィルムが挙げられるが、検知体本体5の染色時間を遅くするた

該検知体3をベース材2の表面に接着剤等により貼着する。次に酸素検知体3の表面を透明な酸素透過性包材4で被覆し、該包材4の端部周囲とベース材2の端部周囲をラミネートし、検知体本体5を形成する。この際空気を含まない様に被覆する。さらに、酸素検知体3の色を無酸素状態で呈する色にするために該本体3を加熱処理した後、空気を含まない様に酸素バリアー性包材6によつて被包し、端部周囲のヒートシール層9、9をラミネートして検知体本体5を密封し、経過時間検知体1を形成する。又、酸素検知体3の色を無酸素状態の色にする方法として市販脱酸素材を用いて無酸素状態とし、その後同様に検知体本体5を形成しても良い。

ベース材2の材質としては、紙、プラスチックフィルム等にアルミ等の金属を蒸着させたものや酸素バリアー性のプラスチックフィルム等の酸素を透過させない材質が好ましい。酸素検知体3を構成する基材7の材質としては、金属箔、紙、プラスチックフィルムが挙げられる。又、基材7表

(4)

面に塩化ビニリデンコーティングフィルム等の酸素透過性の小さいものも使用する。又、酸素バリアー性包材6としては、アルミ箔等の金属箔、Kタイプ（塩化ビニリデンコーティングを施したもの）ポリエチレンテレフタレート等にヒートシール性のプラスチックフィルムをラミネートしたもの等が挙げられるがアルミ箔にプラスチックフィルムをラミネートしたものが好ましい。

以上の様に構成された経過時間検知体1は、使用時に酸素バリアー性包材6を取り除いて使用する。例えば、脱臭剤等の商品を使用する場合、該商品の使用開始時に酸素バリアー性包材4を取り除いて、検知体本体5を商品に貼付けて使用する。この際検知体本体5は酸素バリアー性包材6に依り無酸素状態で被覆されているので、該包材6を取り除いて始めて大気中の酸素に晒される。大気中の酸素は酸素透過性包材4を透過し、酸素検知体3と反応する。酸素検知体3が無酸素状態の色から酸素存在下に於る色に変化するのに必要な酸素量が酸素透過性包材4を透過すると、検知体3

が変色し、所要の時間が経過したことを示し、ひいては商品の有効期間が過ぎたことを知らせることになる。

この場合、一種類の経過時間検知体 1 は当然のことながら一定時間のみの検知しか出来ないで、商品の有効期間に合わせた経過時間検知体 1 を使用する。

ここで酸素検知体 3 が無酸素状態の色から酸素存在下における色に変化するのに必要な酸素量を w とすると、これは酸素透過性包材 4 を透過する酸素量であり、一般に、

$$w = P (A/\delta) (P_0 - P_1) t$$

で表わされる。

ここで、

- P ; 透過率
- A ; 表面積
- P_0 ; 外側の酸素圧
- P_1 ; 内側の酸素圧
- δ ; 厚さ
- t ; 時間

(7)

るのが好ましく、又正確でもある。この様に一定時間を色の変化により測定することが出来る。尚、本実施例では、酸素透過性包材 4 を酸素検知体 3 との間に空間を保つて被覆しているがこれに限られず、酸素検知体 3 に直接酸素透過性包材 4 を積層しても良い。又、本実施例では酸素検知物よりなる印刷層 8 を基材 7 表面に設け、酸素検知体 3 としているが、これに限られずベース材 2 に直接印刷層 8 を設けて酸素検知体 8 としても良い。

第 2 図は本発明検知体の他の実施例を示すもので、上記実施例に於ける酸素インジケータを公知の方法で固形状にしたものを酸素検知体 3 として用いたものである。この場合、酸素検知体 3 を袋状の酸素透過性包材 4 に空気を含まない様に密閉し検知体本体 5 を形成する。尚、上記各実施例に於て検知体 1 が製造より長期間使用されない可能性がある場合などは、検知体本体 5 の脱酸素状態を保持するため、酸素バリア性包材 6 内に脱酸素材を検知体本体 5 といつしよに封入しておくことも可能である。

(9)

である。

いま、酸素検知体 3 が積層体であるとしてその回りに空間がなく、又、表面積は単位面積であり、又一般に大気中で使用するとすると、

$$t = k \frac{\delta}{P} \quad k ; \text{比例定数}$$

より変色する時間を得ることが出来る。又、本実施例では酸素透過性包材 4 は単一の合成樹脂フィルムを使用しているが、多層フィルムを用いても良いのは当然でこの場合包材 4 の酸素透過量 w は以下の様にして求められる。各単層の各透過量をそれぞれ w_1, w_2, w_3, \dots とすると、

$$\frac{1}{w} = \frac{1}{w_1} + \frac{1}{w_2} + \frac{1}{w_3} \dots$$

より算出出来る。

酸素透過性包材 4 の種類、積層数、大きさ、及び酸素検知体 3 の種類を選択することに依り、又、対象となる被検知物の環境（例えば温度）を考慮することにより、検知体 3 の変色までの経過時間を適宜設定することが出来る。

この場合、透過率は公知であるが、実際に使用するに当つては、実験的に測定したものを使用す

(8)

本発明に於ける経過時間検知方法は上記の様に、酸素検知体 3 の色の変化を肉眼に依り判定し、時間の経過を検知する方法であるが、この外にもシロコニアを主体とする様な酸素センサーを脱酸素状態で塩化ビニリデン等に密封包装し、電気的に測定しても時間の経過の検知は可能である。

以上説明した様に本発明によれば、酸素透過性包材の酸素透過率にしたがつて該包材を透過する酸素と酸素検知体の反応における酸素量と経過時間の関係から経過時間を検知することが出来るので、例えば酸素検知体を酸素の有無に依り色変化を起すものにした場合、経過時間が一目瞭然に判別出来る効果が有り、又、例えば脱臭剤等の商品の使用開始時に検知体を取付けておけば有効期間が過ぎても使用している等の不具合を生ずることのない等種々の効果を有するものである。

次に具体的実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

ハイドロサルファイト 9 重量部、メチレ

ンブルー 0.02 多を含む 1.5 多の還元液を調整し、
 空気を含まないように合成樹脂袋に密封した。こ
 の合成樹脂袋を形成するフィルムの酸素透過率
 (ASTM D-1434) は $5 \text{ cc/m}^2 24 \text{ hr}$ (100% RH)
 $\left(\frac{\text{cc/m}^2 24 \text{ hr} (100\% \text{ RH})}{100} \right)$
 $45 \text{ cc/m}^2 24 \text{ hr}$ 、 $120 \text{ cc/m}^2 24 \text{ hr}$ である。これらを 40°C 及び 20°C
 で放置しメチレンブルーの青色が現われる時間
 を第 1 表に示す。

第 1 表

包材の透過率	包材の材質	40°C	20°C
$5 \text{ cc/m}^2 24 \text{ hr}$	K タイプポリエチレン テレフタレート	25日～30日	60日～70日
45 "	ポリエチレンテレフ タレート (30 μ)	5日～7日	20日～25日
120 "	ポリエチレンテレフ タレート (15 μ)	2日～3日	7日～10日

実施例 2

酸化還元色素としてメチレンブルー、還元剤と
 して果糖と水酸化マグネシウム及びバインダーと
 助剤から成るインキをポリプロピレンを主体とす
 る合成紙 (商品名ユボ) 上に、プライマーを介し
 て印刷し、酸素検知体とし、表裏に合成樹脂フイ

(11)

実施例 4

アルミニウムの裏面に粘着剤を施とし、かつ表
 面にポリエチレンテレフタレートフィルムをラミネー
 した基材上のポリエチレンテレフタレート面上に実
 施例 3 と同様のインキで印刷し、ポリエチレンを
 押し出しコートした後検知体を嫌気色に保つた状
 態で酸素透過率 $2.7 \text{ cc/m}^2 24 \text{ hr}$ のポリ塩化ビニリ
 デンコート延伸ナイロンを積層してなる酸素検知
 体は 5°C 、約 2 ヶ月で好気色に戻った。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明経過時間検知体の実施例を示すも
 ので、第 1 図は本発明経過時間検知体の一実施例
 を示す縦断面図、第 2 図は本発明経過時間検知体
 の他の実施例を示す縦断面図である。

- 1 … 経過時間検知体、3 … 酸素検知体、
 4 … 酸素透過性包材、5 … 検知体本体、
 6 … 酸素バリアー性包材

特許出願人 大日本印刷株式会社

代理人 弁理士 細井 勇

ルムをポリエチレンのエクストロージョンでラミ
 ネートした。この時の合成樹脂フィルムの酸素透
 過率は $10 \text{ cc/m}^2 24 \text{ hr}$ 、 $30 \text{ cc/m}^2 24 \text{ hr}$ である。こ
 れを 100°C に 2 分間加熱し、メチレンブルーの
 青色を消失させ 5°C の冷蔵庫内に放置した所 90
 ～100 日、30～35 日でメチレンブルーの青
 色が復起した。

実施例 3

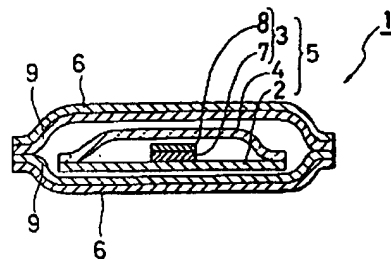
酸素キャリアーとして有名なビスサリチルアル
 デヒドエチレンジイミンコバルト錯体 (通称サル
 コミン) とバインダー及び助剤からなるインキを
 K タイプポリエチレンテレフタレート上に印刷し
 実施例 2 と同じく積層した、この時酸素検知体は
 ポリエチレンのエクストロージョン時の熱で嫌気
 色の黄土色に変化した。これを 5°C 、 15°C 、 25°C
 35°C に放置し黒カッ色の嫌気色に戻る時間
 を測定した。結果を第 2 表に示す。

第 2 表

包材の材質	酸素透過率	温度	5°C	15°C	25°C	35°C
K タイプ 延伸プロピレン	$10 \text{ cc/m}^2 24 \text{ hr}$		3ヶ月	6ヶ月	15ヶ月	24ヶ月
ポリアミド30 μ	$30 \text{ cc/m}^2 24 \text{ hr}$		1ヶ月	3ヶ月	6ヶ月	10ヶ月

(12)

第 1 図



第 2 図

